

Requested Patent: EP0392883A1

Title: COSMETIC CONTAINING BENZOTRIAZOLE DIORGANOPOLYSILOXANES

Abstracted Patent: US5089250

Publication Date: 1992-02-18

Inventor(s):

LANG GERARD (FR); RICHARD HERVE (FR); FORESTIER SERGE (FR);
GROGNET JEAN C (FR)

Applicant(s): OREAL (FR)

Application Number: US19900479478 19900213

Priority Number(s): FR19890001990 19890215

IPC Classification: A01N25/02 ; A61K7/42

Equivalents:

AU4970390, AU639439, BR9000673, CA2010162, DE69001458D, DE69001458T,
ES2054278T, FR2642968, JP2282319, JP2984301B2, MX170784

ABSTRACT:

The cosmetic use is described, in particular for use as a UV filter, of benzotriazole diorganopolysiloxanes having either formula: (1) where R is C1-C10 alkyl, phenyl or 3,3,3-trifluoropropyl, B is R or A, r=0-200, s=0-50, or formulas: (2) where u=1-20, t=0-20 and t+u/FONT



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Numéro de publication:

0 392 883

A1

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: 90400346.4

⑬ Int. Cl. 5: **A61K 7/42, A61K 7/00,
A61K 7/48**

⑭ Date de dépôt: 08.02.90

The title of the invention has been amended
(Guidelines for Examination in the EPO, A-III,
7.3).

⑮ Priorité: 15.02.89 FR 8901990

⑯ Date de publication de la demande:
17.10.90 Bulletin 90/42

⑰ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

⑲ Demandeur: L'OREAL
14, Rue Royale
F-75008 Paris(FR)

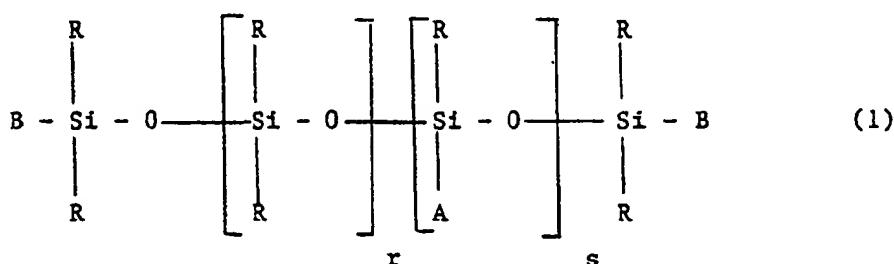
⑳ Inventeur: Forestier, Serge

16 Allée Ferdinand Buisson
F-77410 Claye-Souilly(FR)
Inventeur: Lang, Gérard
44 avenue Lacour
F-95210 Saint-Gratien(FR)
Inventeur: Richard, Hervé
48 rue de l'Ermitage
F-75020 Paris(FR)
Inventeur: Grognet, Jean-Claude
Les Attelages du Moulin
F-60300 Montlognon Senlis(FR)

㉑ Mandataire: Casalonga, Axel et al
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8
D-8000 München 5(DE)

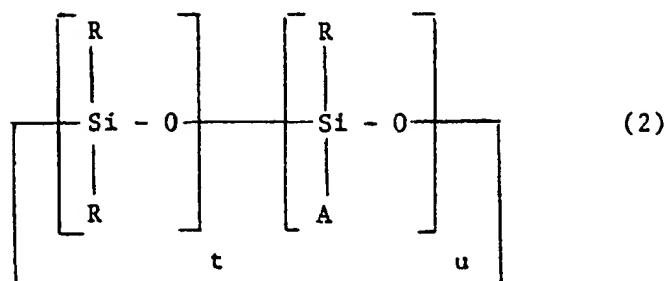
㉒ Utilisation et compositions cosmétiques contenant des diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole pour la protection de la peau et des cheveux.

㉓ Utilisation en cosmétique, notamment à titre de filtres UV, de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole de formule :



où R est alkyle en C₁-C₁₀, phényle ou trifluoro-3,3,3 propyle, B désignant R ou A, r = 0-200, s = 0-50 ou de formule :

EP 0 392 883 A1



où $u = 1-20$, $t = 0-20$, et $t + u \geq 3$

A et/ou B désignant un groupement alkylène (C_3-C_{12}) benzotriazole éventuellement substitué.

Utilisation en cosmétique de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole et nouvelles compositions cosmétiques contenant ces composés, destinées à la protection de la peau et des cheveux.

La présente invention est relative à l'utilisation en cosmétique, notamment en tant qu'agents filtrant le rayonnement UV, de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole ainsi qu'aux nouvelles compositions cosmétiques contenant ces composés, destinées à la protection de la peau et des cheveux.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm 5 permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connues sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, 10 provoquant le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématûr. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques.

15 Il est donc intéressant de disposer de composés absorbant les rayons UV sur une large bande afin de pouvoir filtrer à la fois les rayons UV-A et UV-B.

On sait par ailleurs que les constituants entrant dans les préparations cosmétiques ne possèdent pas toujours une stabilité suffisante à la lumière et qu'ils se dégradent sous l'action des radiations lumineuses.

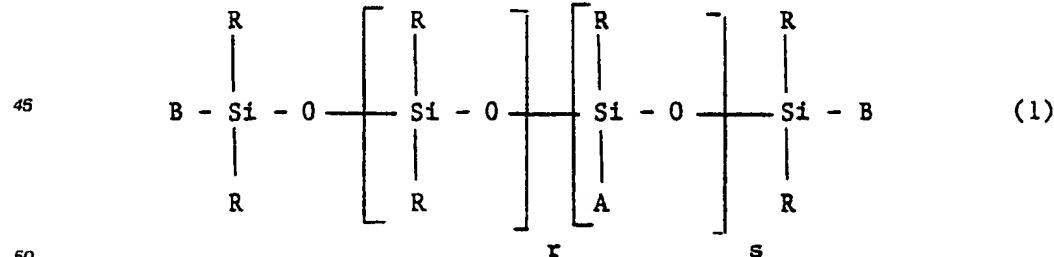
Par conséquent, il est souhaitable d'incorporer à ces préparations des composés susceptibles de filtrer 20 les rayons UV et qui doivent présenter en outre une bonne stabilité et une solubilité suffisante dans les milieux habituellement utilisés en cosmétique, et en particulier dans les huiles et graisses.

Il est également souhaitable d'assurer aux cheveux une bonne protection contre la dégradation photochimique afin d'éviter en particulier une décoloration ou un changement de nuance.

On sait, par ailleurs, greffer sur des chaînes de polymères carbonés synthétiques, de polymères 25 naturels, d'hydrolysats de protéines ou de polyaminoamides, des restes de molécules ayant un effet filtre vis-à-vis du rayonnement UV; ces polymères greffés décrits par exemple dans les brevets français n° 2 197 023, 2 237 912, 2 531 960, 2 548 018, 2 549 069, 2 586 692 et 2 586 693 peuvent être utilisés pour préparer des compositions cosmétiques protectrices de l'épiderme humain ou anti-solaires. On a cependant constaté que ces polymères greffés sont généralement peu solubles dans les solvants cosmétiques usuels, 30 notamment dans les supports gras, et qu'ils forment des films dont la structure est trop rigide.

Or, la demanderesse a découvert que certains diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole présentaient, de manière étonnante, de bonnes propriétés cosmétiques associées à de bonnes propriétés filtrantes dans une large gamme de longueurs d'onde allant de 280 à 360 nm. Ils présentent notamment un excellent caractère liposoluble, ce qui les rend utilisables dans les supports gras utilisés en cosmétique. Outre leur 35 bon pouvoir filtrant et leur bonne solubilité dans les corps gras et les solvants cosmétiques usuels, ces diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole présentent une excellente stabilité chimique et photochimique et ont l'avantage d'apporter de la douceur à la peau et aux cheveux, par lesquels ils sont bien tolérés.

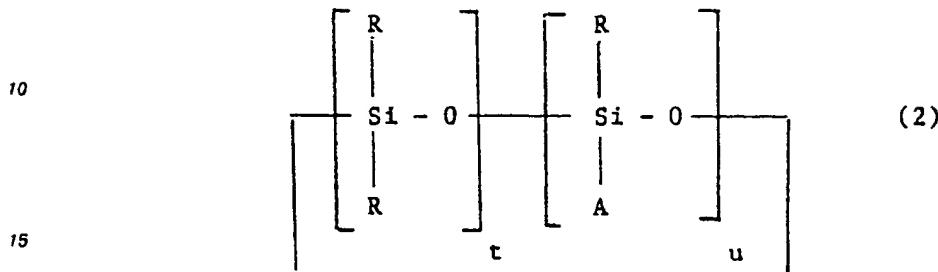
La présente invention a donc pour objet l'utilisation en cosmétique, en particulier en tant qu'agents filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, de diorganopolysiloxanes à 40 fonction benzotriazole choisis parmi ceux de formule :



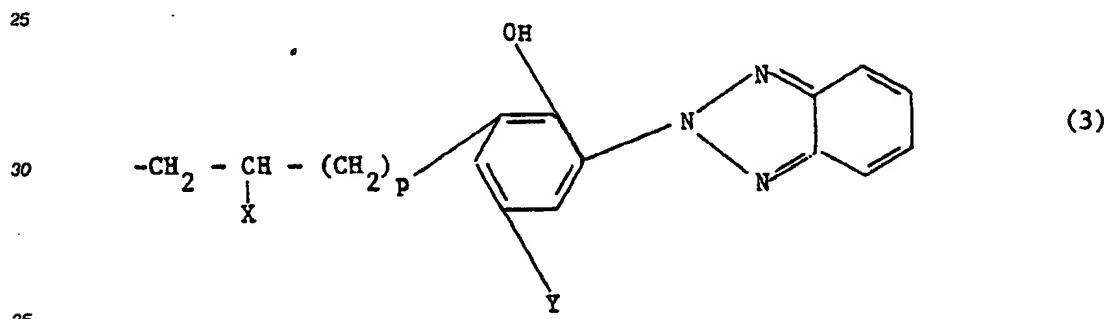
dans laquelle les symboles :

R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₁₀, phényle et trifluoro-3,3,3

propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle, B, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et le radical A, r est un nombre choisi entre 0 et 200 inclusivement, s est un nombre choisi entre 0 et 50 inclusivement et si s est 0, au moins l'un des deux symboles B 5 désigne A, et ceux de formule :



dans laquelle
 20 R a la même signification qu'à la formule (1),
 u est un nombre compris entre 1 et 20 inclus et
 t est un nombre compris entre 0 et 20 inclus,
 t + u est égal ou supérieur à 3,
 formules dans lesquelles le symbole A est un radical de formule :

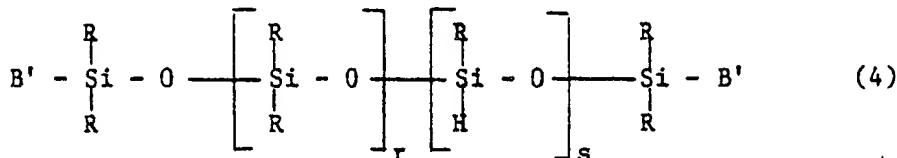


dans laquelle :
 - X représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄
 - p représente un nombre entier compris entre 1 et 10
 40 - Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈.
 Dans les formules ci-dessus, les radicaux alkyle peuvent être linéaires ou ramifiés et choisis notamment parmi les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert.-butyle, n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, éthyl-2 hexyle et tert.-octyle.
 Les radicaux R alkyle préférés sont méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, n-octyle et éthyl-2 hexyle.
 45 On préfère plus particulièrement les polymères statistiques où à blocs de formules (1) et (2) présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :
 - R est méthyle
 - B est méthyle
 - Y est méthyle
 50 - p = 1
 - X est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
 - r est compris entre 5 et 20 inclus
 - s est compris entre 2 et 15 inclus
 - t + u est compris entre 3 et 10 inclus.
 55 Pour préparer les polymères de formules (1) et (2), on peut par exemple partir du polymère correspondant dans lequel tous les radicaux A sont des atomes d'hydrogène.
 Ce polymère est dénommé par la suite polymère à SiH; les groupes SiH peuvent être présents dans la chaîne et/ou aux extrémités de chaîne. Ces polymères à SiH sont des produits bien connus dans l'industrie

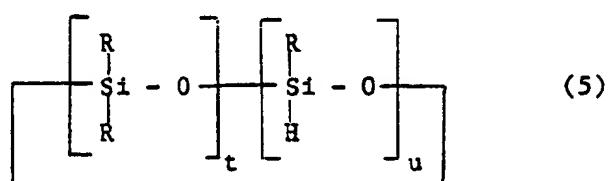
des silicones et sont généralement disponibles dans le commerce.

Ils sont par exemple décrits dans les brevets américains US-A-3 220 972, US-A-3 436 366, US-A-3 697 473 et US-A-4 340 709.

Ce polymère à SiH peut donc être choisi parmi ceux de formule :

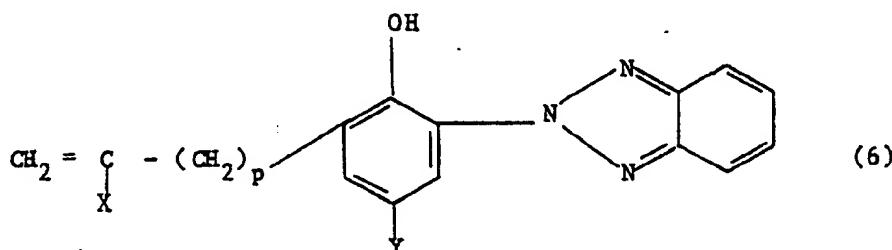


15 dans laquelle R, r et s ont la signification donnée ci-dessus pour la formule (1) et les radicaux B', identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et un atome d'hydrogène, et de formule :



25 dans laquelle R, t et u ont la signification donnée ci-dessus pour la formule (2).

Sur ce polymère à SiH de formule (4) ou (5), on effectue une réaction d'hydrosilylation en présence d'une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur au platine sur un dérivé organique de benzotriazole choisi parmi ceux de formule :

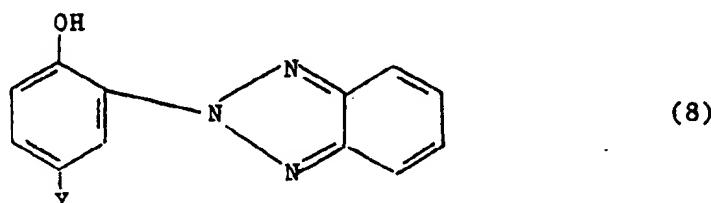


40 dans laquelle X, Y et p ont la même signification que ci-dessus.

Les produits de formule (6) et leur procédé de préparation sont notamment décrits dans les brevets US-4 316 033 et 4 373 060.

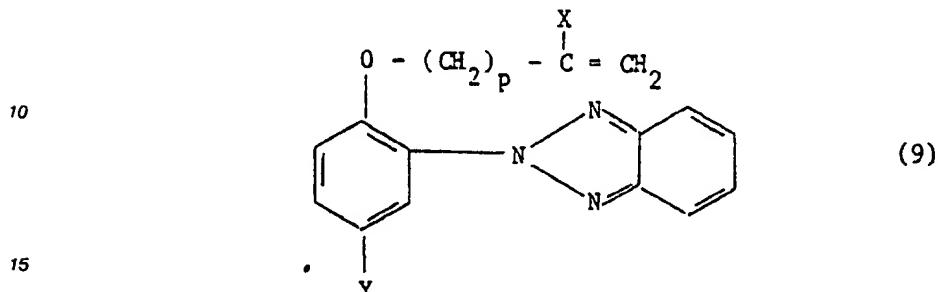
Le procédé recommandé s'effectue en deux étapes. Au cours de la première étape on fait réagir un halogénure d'alcényle de formule : $\text{CH}_2 = \underset{X}{\overset{X}{\text{C}}} - (\text{CH}_2)_p - \text{Hal}$ (7)

45 sur un benzotriazole de formule :



formules dans lesquelles X, Y et p ont la même signification que ci-dessus et Hal. représente un halogène, de préférence le chlore ou le brome.

Cette première étape est effectuée en présence d'une base par exemple en présence d'un hydroxyde ou carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux ou d'un amidure, alcoolate ou hydrure alcalin, dans un solvant compatible avec la nature de la base tel que l'eau ou un solvant organique tel qu'un alcool, le dioxane, le diméthylsulfoxyde ou le diméthylformamide, à une température comprise entre la température ambiante et le point d'ébullition du solvant, et l'on obtient le produit de formule :



Sur le composé de formule (9), où X, Y et p ont la même signification que ci-dessus, on effectue un réarrangement de CLAISEN pour obtenir le produit désiré de formule (6).

Le réarrangement de CLAISEN peut être effectué dans les conditions décrites par TARBELL (Organic Reactions, Vol. 2, John WILEY, New-York, 1944, page 1), par chauffage à au moins 170 °C environ du composé de formule (9), éventuellement en présence d'un solvant.

Les catalyseurs au platine utilisés pour réaliser la réaction d'hydrosilylation des polymères de formule (4) ou (5) sur le dérivé organique de formule (6) sont amplement décrits dans la littérature. On peut en particulier citer les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets américains US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-57 459, EP-A-188 978 et EP-A-190 530 et les complexes du platine et d'organopolysiloxane vinylé décrits dans les brevets américains US-A-3 419 593, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730.

Pour faire réagir le polymère à SiH de formule (4) ou (5) sur le dérivé de formule (6), on utilise généralement une quantité de catalyseur au platine, calculée en poids de platine métal, comprise entre 5 et 600 ppm, de préférence entre 10 et 200 ppm, basée sur le poids de polymère à SiH de formule (4) ou (5).

La réaction d'hydrosilylation peut avoir lieu en masse ou au sein d'un solvant organique volatil tel que le toluène, l'heptane, le xylène, le tétrahydrofurane et le tétrachloréthylène.

Il est généralement souhaitable de chauffer le mélange réactionnel à une température de 60 à 120 °C pendant le temps nécessaire pour que la réaction soit complète. Par ailleurs, on peut ajouter goutte à goutte le polymère à SiH sur le dérivé de formule (6) en solution dans un solvant organique contenant le catalyseur. On peut aussi ajouter simultanément le polymère à SiH et le dérivé de formule (6) à une suspension de catalyseur dans un solvant organique.

On vérifie que la réaction est complète en dosant les SiH résiduels par la potasse alcoolique, puis on élimine le solvant, par exemple par distillation sous pression réduite.

L'huile brute obtenue peut être purifiée, par exemple par passage sur une colonne absorbante de silice.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions cosmétiques destinées à protéger la peau et les cheveux du rayonnement UV, contenant une quantité efficace d'un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole de formule (1) ou (2), dans un milieu cosmétiquement acceptable.

La présente invention a également pour objet un procédé de protection de la peau et des cheveux naturels ou sensibilisés vis-à-vis du rayonnement solaire, consistant à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'au moins un composé de formule (1) ou (2) contenu dans un support cosmétiquement acceptable comprenant au moins une phase grasse.

On entend par "cheveux sensibilisés" des cheveux ayant subi un traitement de permanente, de coloration ou de décoloration.

L'invention a également pour objet une composition cosmétique colorée ou non colorée, stabilisée à la lumière, comprenant une quantité efficace d'au moins un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole de formule (1) ou (2) ci-dessus.

Lorsqu'elle est utilisée comme composition destinée à protéger l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets, la composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous les formes les plus diverses habituellement utilisées pour ce type de composition. Elle peut notamment se présenter sous forme de lotions huileuses, alcooliques ou oléoalcooliques, d'émulsions telles qu'une crème ou un lait, de gels

oléoalcooliques, alcooliques ou hydroalcooliques, de bâtonnets solides, ou être conditionnée en aérosol.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés dans ce type de composition tels que des épaississants, des adoucissants, des humectants, des tensio-actifs, des conservateurs, des antimousses, des parfums, des huiles, des cires, de la lanoline, des propulseurs, des colorants et/ou pigments 5 ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la peau ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Le composé de formule (1) ou (2) est présent dans des proportions en poids comprises entre 0,25 et 3% par rapport au poids total de la composition cosmétique protectrice de l'épiderme humain.

Comme solvant de solubilisation, on peut utiliser une huile, une cire et de façon générale tout corps 10 gras, un monoalcool ou un polyol inférieur, un benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ ou leurs mélanges. Les monoalcools ou polyols plus particulièrement préférés sont l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, la glycérine et le sorbitol.

Une forme de réalisation de l'invention est une émulsion sous forme de crème ou de lait protecteurs 15 comprenant en plus du composé de formule (1) ou (2), des alcools gras, des esters d'acides gras et notamment des triglycérides d'acides gras, des acides gras, de la lanoline, des huiles ou cires naturelles ou synthétiques et des émulsionnants, en présence d'eau.

Une autre forme de réalisation est constituée par des lotions huileuses à base d'huiles et cires naturelles ou synthétiques, de lanoline et d'esters d'acides gras, notamment de triglycérides d'acides gras, 20 ou par des lotions oléoalcooliques à base d'un alcool inférieur tel que l'éthanol ou d'un glycol tel que le propylèneglycol et/ou d'un polyol tel que la glycérine et d'huiles, de cires et d'esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acides gras.

La composition cosmétique de l'invention peut également être un gel alcoolique comprenant un ou plusieurs alcools ou polyols inférieurs tels que l'éthanol, le propylèneglycol ou la glycérine et un épaississant tel que la silice. Les gels oléoalcooliques contiennent en outre une huile ou une cire naturelle 25 ou synthétique.

Les bâtonnets solides sont constitués de cires et d'huiles naturelles ou synthétiques, d'alcools gras, d'esters d'acides gras, de lanoline et autres corps gras.

Dans le cas d'une composition conditionnée en aérosol, on utilise les propulseurs classiques tels que les alcanes, les fluoroalcanes et les chlorofluoroalcanes.

30 La présente invention vise également les compositions cosmétiques anti-solaires contenant au moins un composé de formule (1) ou (2) et pouvant contenir d'autres filtres UV-B et/ou UV-A.

Dans ce cas, la quantité totale de filtres présents dans la composition anti-solaire, c'est-à-dire le composé de formule (1) ou (2) et éventuellement les autres filtres, est comprise entre 0,5 et 15% en poids par rapport au poids total de la composition anti-solaire.

35 Ces compositions anti-solaires se présentent sous les formes indiquées ci-dessus pour les compositions protectrices de l'épiderme humain.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est destinée à protéger des rayons UV les cheveux naturels ou sensibilisés, cette composition peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, 40 gel ou émulsion à rincer, à appliquer avant ou après le shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après permanente, de lotion ou gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de spray de coiffage, de laque pour cheveux. Cette composition peut contenir, outre le composé de l'invention, divers adjuvants utilisés dans ce type de composition, tels que des agents tensio-actifs, des épaississants, des polymères, des adoucissants, des conservateurs, des stabilisateurs de mousse, des électrolytes, des solvants organiques, des dérivés siliconés, des huiles, des cires, des agents 45 anti-gras, des colorants et/ou pigments ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou la chevelure ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine capillaire.

Elle contient 0,25 à 5% en poids de composé de formule (1) ou (2).

La présente invention vise également les compositions cosmétiques contenant au moins un composé de formule (1) ou (2) à titre d'agent de protection contre les rayons ultraviolets constituées par des 50 compositions capillaires tels que les laques pour cheveux, les lotions de mise en plis éventuellement traitantes ou démêlantes, les shampoings colorants, les compositions tinctoriales pour cheveux, par des produits de maquillage tels que les vernis à ongles, les crèmes et huiles de traitement pour l'épiderme, les fonds de teint, les bâtons de rouge à lèvre, les compositions pour les soins de la peau telles que des huiles ou crèmes pour le bain, ainsi que toute autre composition cosmétique pouvant présenter du fait de ses 55 constituants, des problèmes de stabilité à la lumière au cours du stockage.

De telles compositions contiennent 0,25 à 3% en poids de composé de formule (1) ou (2).

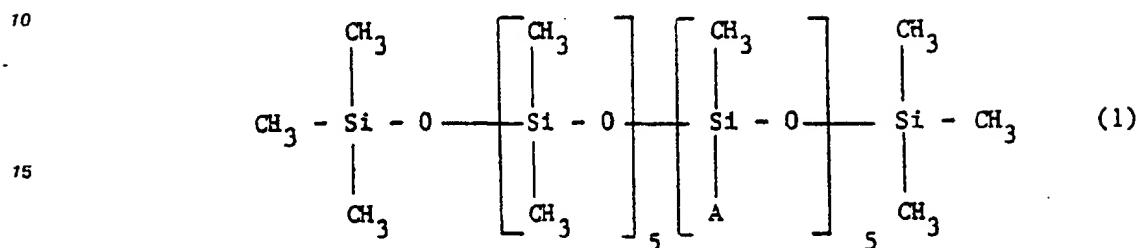
L'invention vise également un procédé de protection des compositions cosmétiques contre les rayons ultraviolets, consistant à incorporer à ces compositions une quantité efficace d'au moins un composé de

formule (1) ou (2).

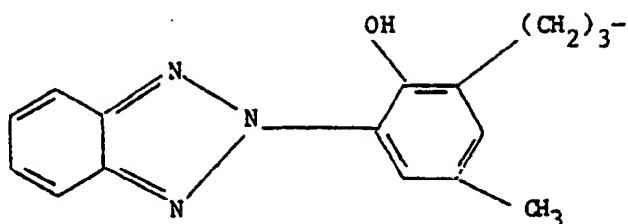
Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

5 EXEMPLE 1

Préparation du polymère statistique de formule :



dans laquelle A représente :



A une suspension de platine sur charbon à 5% (70 mg) dans du toluène sec (5 ml) à 90-100 °C sous azote et sous agitation, on ajoute goutte à goutte en 1 heure 30 minutes, une solution dans du toluène (40 ml) de 17,1 g d'allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole et 10,5 g du polymère statistique de formule ci-dessus où A est un atome d'hydrogène, tout en maintenant la température entre 100 et 105 °C.

On laisse sous agitation et au reflux jusqu'à disparition des groupements SiH (absence de bande à 2180 cm⁻¹ en infrarouge), soit 10 heures. On filtre sur papier, on élimine le solvant et on lave trois fois à l'éthanol à 80%. L'huile obtenue est reprise dans le chloroforme, séchée sur sulfate de sodium et filtrée sur célite pour éliminer les restes de platine colloïdal. On obtient après évaporation du solvant une huile jaune orange (poids : 26 g, rendement : 95%).

Spectre UV (CHCl₃) : λ_{max_1} 307 nm.
 λ_{max_2} : 345 nm.

L'analyse par résonance magnétique nucléaire (¹H et ²⁹Si RMN) indique que le produit a bien la structure souhaitée.

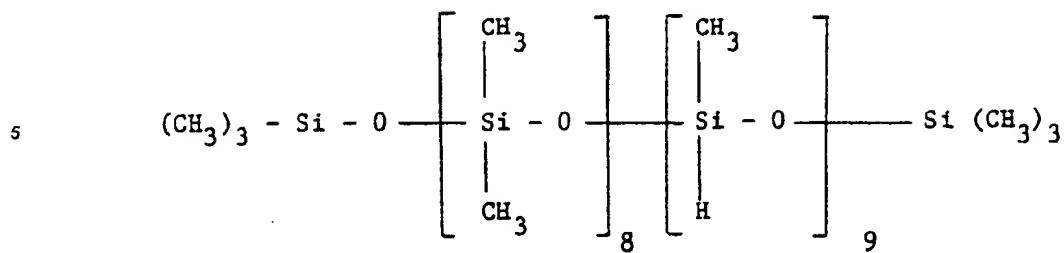
45

EXEMPLE 2

Dans un ballon tricol de 100 ml maintenu à 110 °C par un bain d'huile, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant ascendant, on charge 18,8 g (0,071 mole) d'allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole, 25 ml de toluène et 6 ml d'une solution dans l'hexane (à 8,45% en poids de platine métal) d'un complexe de platine préparé à partir d'acide chloroplatinique et de divinyl-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disiloxane comme décrit dans le brevet US-A-3 814 730.

On ajoute en deux heures 10 g d'un copolymère statistique à SiH de formule :

55



10

titrant 713 meq/100 g en fonction SiH (meq = milli-équivalent).

Au bout de 7 heures de réaction on détermine, par dosage des SiH résiduels au moyen de potasse butanolique, que le taux de transformation des fonctions SiH est de 88%.

On obtient alors une huile limpide, de couleur orangée de très forte viscosité après avoir éliminé le toluène par distillation à 110 °C sous pression réduite de 3.3 KPa.

Spectre UV (CHCl₃) λ max. \equiv 307 nm

$\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$

L'analyse par résonance magnétique nucléaire (^1H) indique que le produit a bien la structure souhaitée.

20

EXEMPLE 3

On effectue exactement les mêmes opérations qu'à l'exemple 2 sauf que l'on utilise un rapport molaire allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole/SiH égal à 1,3; à savoir :

25

- 24.5 g d'allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole pour 10 g de polymère à SiH.

Après 7 heures de réaction, le taux de transformation des fonctions SiH est de 98%. On obtient après élimination du toluène à 60 °C sous pression réduite de 0,6 KPa, 32,5 g d'une huile très visqueuse de couleur jaune orange contenant 16% en poids de monomères résiduels.

L'élimination de ces monomères est effectuée par passage de l'huile sur une colonne de gel de silice (support Kieselgel ART 7754, MERCK) avec comme solvant d'élution des monomères, un mélange 40/60 en volume de dichlorométhane/ heptane et comme solvant d'élution de l'huile, l'acétate d'éthyle. Après élimination de l'acétate d'éthyle, on obtient une gomme translucide de coloration orange contenant 65% en poids de produit attendu.

Spectre IV (CHCl_3) = $\lambda_{\text{max.}} = 307 \text{ nm}$

Spectral UV (CHCl₃)

EXEMPLES D'APPLICATION

40

Exemple A : Emulsion huile-dans-l'eau antisolaire	
- Composé de l'exemple 1	3,0 g
- Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (C16/C18 - 35 65) (15 OE) ("MERGITAL CS 15" vendu par la Société HENKEL)	3,0 g
- Monostéarate de glycérol	4,8 g
- Alcool myristique	4,5 g
- Benzoate d'alcool C12/C15 ("FINSOLV TN" vendu par la Société WITCO)	18,0 g
- Propylène glycol	6,0 g
- Conservateur	0,2 g
- Parfum	0,6 g
- Eau déminéralisée qsp	100 g

On chauffe les corps gras et les émulsionnants vers 80-85 °C; on ajoute le composé de l'exemple 1. Par ailleurs, on chauffe à 80-85 °C l'eau contenant les composés hydrosolubles et on ajoute la phase grasse à la phase aqueuse. Après 10 minutes d'agitation vive, on laisse refroidir sous agitation modérée, puis on ajoute le parfum et le conservateur.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Exemple B : Stick antisolaire	
- Composé de l'exemple 1	3,0 g
- Cire minérale d'hydrocarbure	20,0 g
- Cire d'abeilles	7,0 g
- Alcool oléique	12,0 g
- Lanoline hydrogénée	8,0 g
- Lanoline liquide	8,0 g
- Cire de carnauba	1,0 g
- Benzoate d'alcools C ₁₂ /C ₁₅ ("FINSOLV TN" vendu par la Société WITCO)	20,0 g
- Parfum	1,2 g
- Huile de vaseline qsp	100 g

Exemple C : Emulsion huile-dans-l'eau protectrice de l'épiderme humain	
- Composé de l'exemple 2	2 g
- Alcool cétylstéarylène oxyéthyléné à 15 moles d'O.E.	3 g
- Monostéarate de glycérol	4,8 g
- Alcool myristique	4,5 g
- Benzoate d'alcools C ₁₂ /C ₁₅	18,0 g
- Propylène glycol	6,0 g
- Conservateur	0,2 g
- Parfum	0,6 g
- Eau déminéralisée qsp	100 g

Cette émulsion est préparée comme dans l'exemple A.

Exemple D : Stick antisolaire	
- Composé de l'exemple 3	2 g
- Composé de l'exemple 2	1 g
- Cire minérale d'hydrocarbure	20 g
- Cire d'abeille	7 g
- Alcool oléique	12 g
- Lanoline hydrogénée	8 g
- Lanoline liquide	8 g
- Cire de carnauba	1 g
- Benzoate d'alcools C ₁₂ /C ₁₅	20 g
- Parfum q.s.	
- Huile de vaseline qsp	100 g

55

Exemple E : Crème antisolaire

5	- Composé de l'exemple 3 - Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Société HENKEL	5 g 7 g
10	- Mélange de mono et distéarate de glycérol non autoémulsionnable - Alcool cétylique - Benzoate d'alcools en C ₁₂ -C ₁₅ vendu par la Société WITCO sous le dénomination "FINSOLV TN"	2 g 1,5 g 15 g
15	- Polydiméthylsiloxane - Glycérine - Parfum, conservateur qs - Parfum, conservateur qsp	1,5 g 20 g 100 g

15

Cette crème est préparée selon les techniques classiques de préparation d'émulsions en dissolvant le filtre dans la phase grasse contenant les émulsionnants, en chauffant cette phase grasse vers 70-80 °C et en ajoutant, sous vive agitation, l'eau chauffée à la même température. On maintient l'agitation pendant 10 à 15 minutes, puis on laisse refroidir sous agitation modérée et vers 40 °C, on ajoute parfum et conservateur.

Les exemples précédents A à E illustrent des compositions destinées à être appliquées sur la peau pour la protéger des rayons UV.

25 Les exemples suivants illustrent des compositions capillaires.

Exemple F : Lotion protectrice des cheveux

30	- Composé de l'exemple 1 - Benzoate d'alcools C ₁₂ /C ₁₅ vendu sous le nom de "FINSOLV TN" par la Société WITCO qsp	1,4 g 100 g
----	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------

Cette solution limpide appliquée sur cheveux mouillés apporte de la brillance, de la douceur et du gonflant aux cheveux séchés tout en les protégeant du soleil.

35

Exemple G : Lotion protectrice des cheveux

40	- Composé de l'exemple 2 - Alcool éthylique absolu - Triglycérides d'acides gras en C ₈ -C ₁₂ vendus sous le nom de "MIGLYOL 812" par la Société DYNAMIT NOBEL qsp	5 g 10 g 100 g
----	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------

45

Cette lotion a l'aspect d'un liquide limpide légèrement ambré.

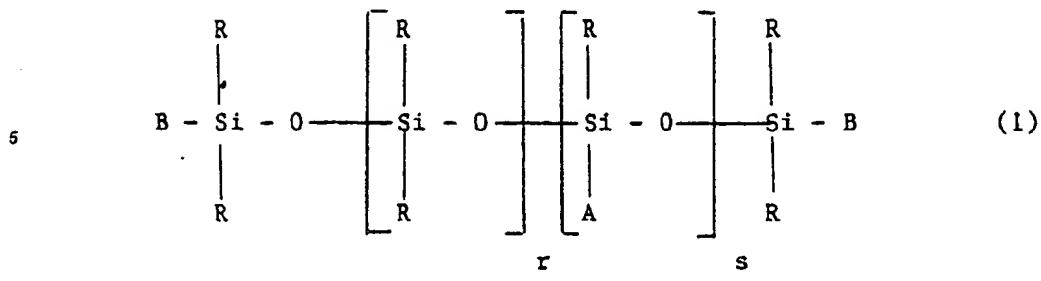
Appliquée sur cheveux mouillés préalablement lavés et rincés, cette lotion permet un coiffage plus facile tout en protégeant les cheveux séchés du rayonnement ultra-violet.

50

Revendications

1. Utilisation en cosmétique de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole choisis parmi ceux de formule :

55



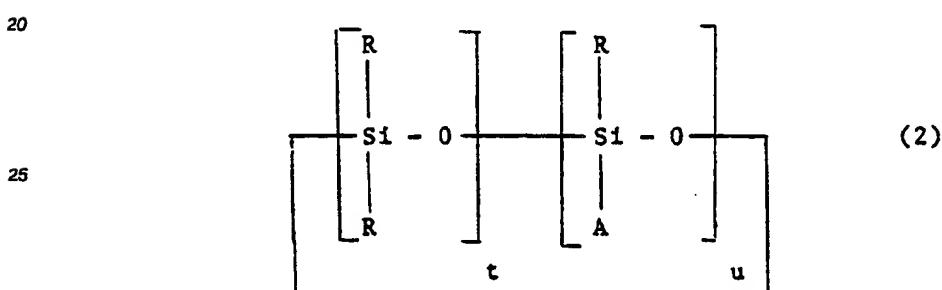
dans laquelle les symboles :

R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₁₀, phényle et trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle.

15 B, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et le radical A,

r est un nombre choisi entre 0 et 200 inclusivement,

s est un nombre choisi entre 0 et 50 inclusivement et si s est 0, au moins l'un des deux symboles B désigne A, et ceux de formule :



30

dans laquelle

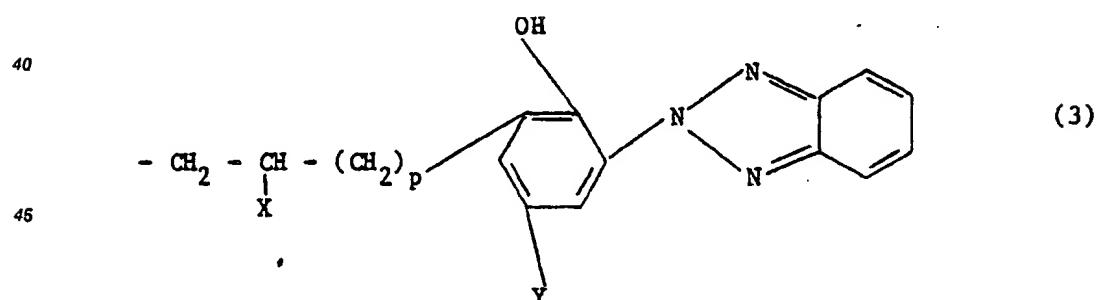
R a la même signification qu'à la formule (1),

u est un nombre compris entre 1 et 20 inclus,

35 t est un nombre compris entre 0 et 20 inclus,

t + u est égal ou supérieur à 3,

formules dans lesquelles le symbole A est un radical de formule :



50 dans laquelle :

X représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

p représente un nombre entier compris entre 1 et 10,

Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈.

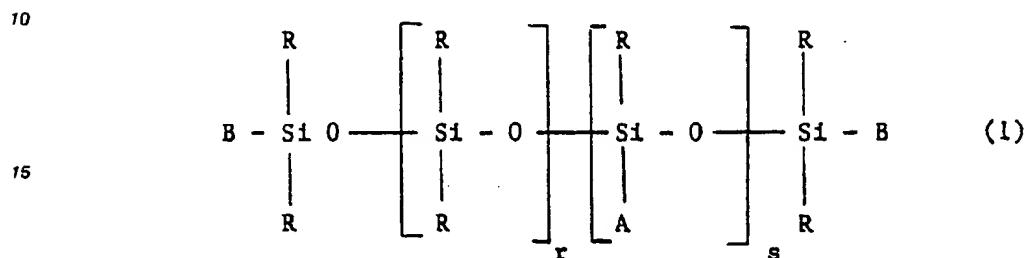
55 2. Utilisation en cosmétique d'un polymère statistique ou à blocs de formule (1) ou (2) selon la revendication 1, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- R est méthyle,

- B est méthyle,

- Y est méthyle
 - p = 1
 - X est un atome d'hydrogène ou méthyle
 - r est compris entre 5 et 20 inclus
 5 - s est compris entre 2 et 15 inclus
 - t + u est compris entre 3 et 10 inclus.

3. Utilisation en cosmétique à titre d'agents filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, de diorganopolysiloxanes à fonction benzotriazole choisis parmi ceux de formule :



20 dans laquelle les symboles :

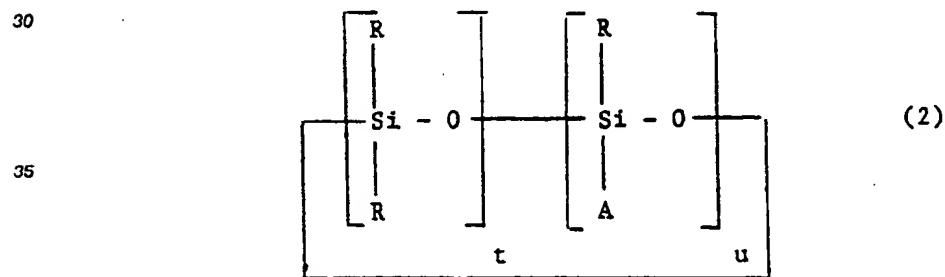
R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₁₀, phényle et trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle,

B, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et le radical A,

r est un nombre choisi entre 0 et 200 inclusivement,

25 s est un nombre choisi entre 0 et 50 inclusivement et si s est 0, au moins l'un des deux symboles B désigne A,

et ceux de formule :



40 dans laquelle

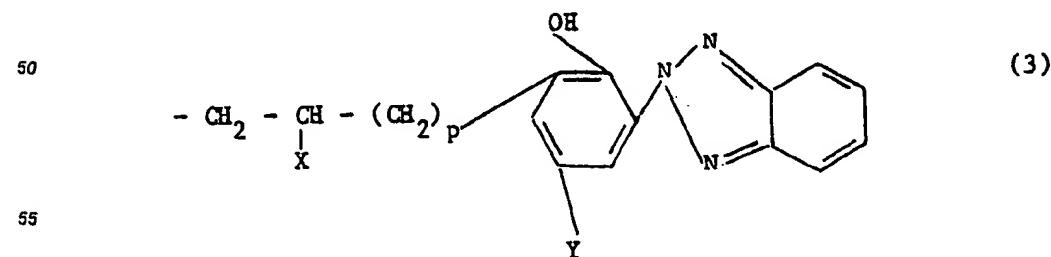
R a la même signification qu'à la formule (1),

u est un nombre compris entre 1 et 20 inclus,

t est un nombre compris entre 0 et 20 inclus,

45 t + u est égal ou supérieur à 3,

formules dans lesquelles le symbole A est un radical de formule :



dans laquelle :

X représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,

p représente un nombre entier compris entre 1 et 10,

Y représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₈.

5 4. Utilisation en cosmétique à titre d'agents filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, de diorganopolysiloxanes statistiques ou à blocs de formule (1) ou (2) selon la revendication 3, présentant au moins l'une des caractéristiques suivantes :

R est méthyle

B est méthyle

10 Y est méthyle

p = 1

X est un atome d'hydrogène ou méthyle

r est compris entre 5 et 20 inclus

s est compris entre 2 et 15 inclus

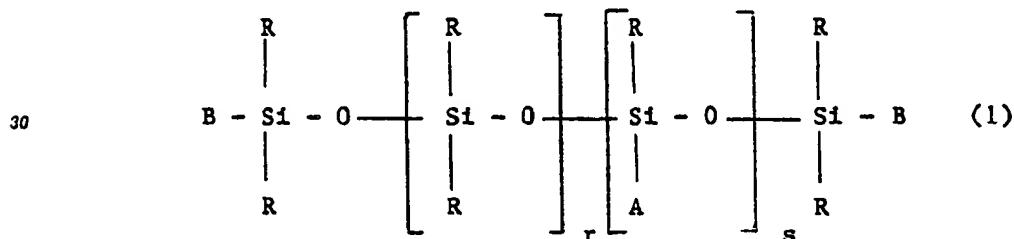
15 t + u est compris entre 3 et 10 inclus.

5. Utilisation en cosmétique à titre d'agents filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm, d'un polydiméthylsiloxane à greffons allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole de formule (1) selon la revendication 1 dans laquelle R et B désignent méthyle, r = 5 et s = 5.

20 6. Utilisation en cosmétique à titre d'agent filtrant le rayonnement UV de longueurs d'onde comprises entre 280 et 360 nm d'un polydiméthylsiloxane à greffons allyl-3 hydroxy-2 méthyl-5 phénylbenzotriazole de formule (1) selon la revendication 1, dans laquelle R et B désignent méthyle r = 8 et s = 9.

7. Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement acceptable, une quantité efficace d'au moins un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole choisi parmi ceux de formule :

25



35

dans laquelle les symboles :

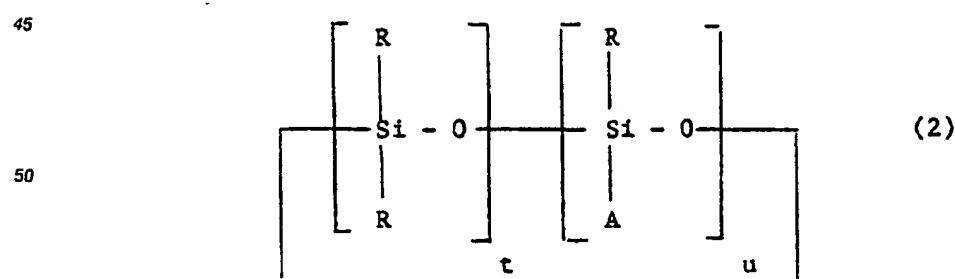
R, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₁₀, phényle et trifluoro-3,3,3 propyle, au moins 80% en nombre des radicaux R étant des radicaux méthyle,

B, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux R et le radical A,

40 r est un nombre choisi entre 0 et 200 inclusivement,

s est un nombre choisi entre 0 et 50 inclusivement et si s est 0, au moins l'un des deux symboles B désigne A, et ceux de formule :

45



55

dans laquelle

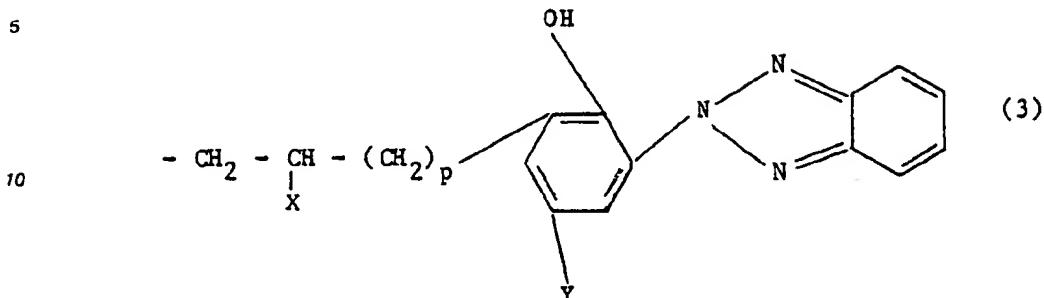
R a la même signification qu'à la formule (1),

u est un nombre compris entre 1 et 20 inclus,

t est un nombre compris entre 0 et 20 inclus,

t + u est égal ou supérieur à 3,

formules dans lesquelles le symbole A est un radical de formule :



d'une composition cosmétique contenant au moins un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole de formule (1) ou (2) défini dans l'une quelconque des revendications 3 à 6.

19. Procédé de protection d'une composition cosmétique contre les rayons ultraviolets, caractérisé par le fait qu'il consiste à incorporer à cette composition une quantité efficace d'au moins un diorganopolysiloxane à fonction benzotriazole de formule (1) ou (2) définie dans l'une quelconque des revendications 3 à 6.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 0346

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS									
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)						
A	FR-A-2 601 365 (L'OREAL) * En entier * ---	1-19	A 61 K 7/42						
A	GB-A-2 077 280 (GENERAL ELECTRIC CO.) * En entier * ---	1-19	A 61 K 7/00						
A	EP-A-0 138 321 (DOW CORNING) * En entier * ---	1-19	A 61 K 7/48						
A, P	EP-A-0 354 145 (RHONE-POULENC CHIMIE) * En entier * -----	1-19							
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)									
A 61 K									
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Lieu de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 34%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>18-05-1990</td> <td>FISCHER J.P.</td> </tr> </table>				Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	LA HAYE	18-05-1990	FISCHER J.P.
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur							
LA HAYE	18-05-1990	FISCHER J.P.							
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant							